

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-294737

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 4 B 35/58識別記号 庁内整理番号  
1 0 4 R  
3 0 1

F 1

技術表示箇所

審査請求 有 発明の数2(全5頁)

(21)出願番号	特願平3-105230	(71)出願人	590004877 レイセオン・カンパニー RAYTHEON COMPANY アメリカ合衆国マサチューセッツ州カウン ティ・オブ・ミドルセックス、レキシント ン(番地なし)
(22)出願日	平成3年(1991)1月31日	(72)発明者	トーマス・エム・ハートネット アメリカ合衆国ニューハンプシャー州ナシ ュア、ベルモント・ストリート 4
(31)優先権主張番号	2 9 7 8 9 7	(72)発明者	リチャード・エル・ジュンティルマン アメリカ合衆国マサチューセッツ州アク トン、リアン・ロード 5
(32)優先日	1991年8月31日	(74)代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外1名)
(33)優先権主張国	米国(US)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 均質なオキシ窒化アルミニウムの製造方法

(57)【要約】

【目的】 均質なオキシ窒化アルミニウム粉末を製造する。

【構成】 酸化アルミニウム粉末及びカーボンブラックを、カーボンブラックの含有率5.4～7.1重量%で反応室に導入し、窒素を前記室内に供給し、そして前記室を約1550～2140℃の範囲の温度に過熱して前記粉末とガスを反応させてオキシ窒化アルミニウムを含む反応した粉末を生成する工程を含む均質なオキシ窒化アルミニウムの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化アルミニウム粉末及びカーボンブラックを、カーボンブラックの含有率5、4〜7、1重量%で反応室に導入し、窒素を前記室内に供給し、そして前記室を約1550〜2140℃の範囲の温度に加熱して前記粉末とガスを反応させてオキシ窒化アルミニウムを含む反応した粉末を生成する工程を含む均質な窒化アルミニウムの製造方法。

【請求項2】 前記反応した粉末は、酸化アルミニウム対窒化アルミニウムの比が立方体のオキシ窒化アルミニウムの組成の範囲内であるように、15重量%以下の酸化アルミニウムと窒化アルミニウムを含むことができる請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記加熱工程を、1550〜1850℃の範囲の温度で行う請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記加熱工程は、前記酸化アルミニウム粉末、カーボンブラック及び窒素を、約1550〜1620℃の範囲の温度に第1の所定時間加熱して、前記酸化アルミニウム、カーボンブラック及び窒素を酸化アルミニウム及び窒化アルミニウムに転化させ、前記酸化アルミニウム及び窒化アルミニウムを、約1750〜2140℃の範囲の温度に第2の所定時間加熱して、前記酸化アルミニウム及び窒化アルミニウムを均質なオキシ窒化アルミニウムに転化させる工程を更に含む請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記酸化アルミニウムは99、98%の純度と約0、06ミクロンの平均粒子大きさを有し、そして前記カーボンブラックは97、6%の純度と約0、027ミクロンの平均粒子大きさを有する請求項4記載の方法。

【請求項6】 前記第2の加熱工程の間に、前記室を1750〜1820℃の範囲の温度に加熱する請求項4記載の方法。

【請求項7】 前記第1の加熱工程を約1550℃で約1時間行い、前記第2の加熱工程を約1750℃で約40分行う請求項5記載の方法。

【請求項8】 前記第1の加熱工程を約1620℃で約1時間行い、前記第2の加熱工程を約1820℃で約40分行う請求項5記載の方法。

【請求項9】 前記第1の加熱工程は、混合物中に存在する温度に不安定なガンマ酸化アルミニウムを温度に安定なアルファ酸化アルミニウムに転化する工程を更に含み、前記第2の加熱工程は、前記の転化されたアルファ酸化アルミニウム混合物と窒化アルミニウムを反応させてオキシ窒化アルミニウムを生成させる工程を含む請求項6記載の方法。

【請求項10】 前記反応した粉末をミリングして0、5〜5ミクロンの範囲の大きさの粒子を製造する工程を更に含む請求項2記載の方法。

【請求項11】 前記粉末を、空気中で約600℃未満

の温度に、混合物中に存在するすべての有機汚染物質が実質的に除去されるまで加熱する工程を更に含む請求項10記載の方法。

【請求項12】 酸化アルミニウムとカーボンブラックとの混合物を調製し、前記混合物の酸素含量は5、4〜7、1重量%の範囲であり、流れる窒素雰囲気中で、前記混合物をまず約1550℃の温度で1時間、次に少なくとも1750℃の温度で40分反応させ、反応した混合物をボールミリングして約0、5〜5ミクロンの範囲の粒子大きさを有する粉末を製造する工程を含む均質なオキシ窒化アルミニウムの製造方法。

【請求項13】 前記粉末を乾燥し、そして前記粉末を、空気中で、約600℃の温度で加熱して存在するかもしれない全ての有機汚染物質を除去する工程を更に含む請求項12記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、耐久性の透明なセラミック化合物に関する。可視範囲および赤外線範囲において実質的な透過性および像映能力を要する用途に、これらの化合物が要求される。これらの要求は軍事的および商業的用途において見出すことができる。たとえば、赤外線に透明なドームはミサイルに必要であり、そして透明なエンベロプは種々の型の蒸気ランプに必要である。多くの透明な材料はこれらの用途において適当に開け付がなく、こうして、研究は透明なセラミックの開発に向けられてきた。多くのセラミック化合物は耐久性の要件を満足するが、これらの用途に十分な程度に透明ではない。たとえば、アルミナは十分に安い材料であるが、主な問題はそれが十分に透明でなく、そして光を過度に散乱することである。候補材料についての追加の考慮は製造のコストであり、こうして、これらの窓は個々の処理を要する方法はコストの観点から実施不能な代替法のままである。この面から、段造法およびホットプレス法は望ましくない。これはパッチ処理法を望ましい実施可能な代替法として残し、そして焼結は単一の実験において複数の単位の製造に適する。しかしながら、透明セラミックの焼結は広く知られておらずまた実施されていない。

【0002】オキシ窒化アルミニウムは、多スペクトル透過能力を要する用途のための有望な候補材料である。焼結したオキシ窒化アルミニウム物体の製造を試みる唯一の既知の先行技術は、米国特許第4、241、000号に記載されており、ここで先駆物質の粉末を混合し、そして焼結工程を用いて先駆物質の粉末を反応させつつ焼結して、オキシ窒化アルミニウム物体を製造する。問題は、得られる材料が前述の用途に十分に透明でないということである。

【0003】これらおよび他の問題は、焼結して耐久性の透明なセラミック窓を製造するためにとくに有用な、実質的に均質な立方体のオキシ窒化アルミニウム粉末を製造する方法を提供する本発明によって解決される。

【0004】本発明によって製造されるオキシ窒化アルミニウムの実質的に均質な粉末を特別の添加剤とともに焼結すると、可視および赤外の範囲において適度に透明な態が得られることを発見した。

【0005】本発明によれば、酸化アルミニウム粉末とカーボンブラックを反応室に入れ、前記室に窒素を供給し、そして前記室を加熱して前記粉末とガスを反応させて、オキシ窒化アルミニウムから実質的になる反応した粉末を生成する工程からなる、均質なオキシ窒化アルミニウムの製造法が提供される。反応した粉末は、酸化アルミニウム対窒化アルミニウムの比が立方体のオキシ窒化アルミニウムの組成の範囲内であるように、15重量%までの酸化アルミニウムおよび窒化アルミニウムを含むこともできる。

【0006】酸化アルミニウムとカーボンブラックとの混合物を調製し、この混合物を窒素の存在下に1550〜2140℃、好ましくは1550〜1850℃の範囲の温度において反応させて得られた本発明のオキシ窒化アルミニウムの混合物から前もって決定した形状のプレスした生の物体を形状し、前記生の物体を焼結室に入れ、前記室にドーピング添加剤を供給し、前記添加剤はイットリウムおよびランタンの群より選ばれた1種またはそれ以上の元素、またはそれらの化合物からなり、そして前記生の物体を1900℃より高いが、オキシ窒化アルミニウムの固相線温度よりも低い温度において焼結することによって透明な焼結したオキシ窒化アルミニウム物体を製造することができる。好ましくは、ドーピング剤は、前記焼結工程の一部分の間蒸気相であり、そして蒸気は前記物体へ移行しかつその中に全体にわたって拡散する。ドーピング添加剤は、生の物体の0.5重量%以下を構成する。好ましい出発混合物は、5.4〜7.1重量%の範囲の炭素含量を有する。好ましくは、反応した混合物を0.5〜5ミクロンの範囲の大きさの粒子に破碎し、そして反応した混合物を空気または酸素中で加熱して、存在するかも知れない有機の汚染物質を除去する。

【0007】上記のオキシ窒化アルミニウム物体の製造によって、理論密度の少なくとも99%の密度を有し、1.45mmの厚さの試料が0.3〜5ミクロンの波長範囲において少なくとも50%のインライン透過率を有することを特徴とする多結晶質のドーパされた立方体のオキシ窒化アルミニウム物体が提供される。

【0008】本発明は、ガンマー酸化アルミニウムと炭素とを窒素雰囲気中で反応させることにより、実質的に均質な立方体のオキシ窒化アルミニウム粉末を製造す

る。さらに詳しくは、酸化アルミニウム（アルミナ）とカーボンブラックを、たとえば、バターンソーキークリーナーインシュレーション中で、2時間まで乾式混合する。好ましくは、酸化アルミニウムは少なくとも99.98%の純度と0.06ミクロンの平均粒子大きさを有し、そしてカーボンブラックは97.6%以上の純度および2.4%の揮発分と0.027ミクロンの平均粒子大きさを有する。この混合物の炭素含量は、5.4〜7.1重量%の範囲であることができる。好ましい混合物は、5.6重量%のカーボンブラックと9.4重量%の酸化アルミニウムからなる。酸化アルミニウム/炭素混合物をアルミナするつばに入れ、流れる窒素の雰囲気中で1550℃〜2140℃、好ましくは1550〜1850℃の温度において2時間まで最高温度で反応させる。好ましい熱処理は2工程である。第1工程において、ほぼ1550℃の温度をほぼ1時間使用し、これによって、アルミナ対炭素の比を適当にするため、温度に不安定なガンマー酸化アルミニウムを炭素および窒素と部分的にのみ反応させて、アルファ酸化アルミニウムおよび窒化アルミニウムの両者を生成する。1550℃における1時間のソーキングは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の適切な量をAlNに転化するために十分である。第2工程において、1750℃ないしオキシ窒化アルミニウムの固相線温度（2140℃）までの温度をほぼ40分間使い、これによってアルファ酸化アルミニウムおよび窒化アルミニウムを結合して、立方体のオキシ窒化アルミニウムを形成する。

【0009】この熱処理から得られる反応した物質は、立方体のオキシ窒化アルミニウムから主として構成されるが、酸化アルミニウム対窒化アルミニウムの比が立方体のオキシ窒化アルミニウムの組成範囲内であるように、15重量%までの量でアルミナおよび/または窒化アルミニウムを含有する。アルミナおよび窒化アルミニウムの量は、熱処理および第1加熱工程において生成する窒化アルミニウムの量によってコントロールすることができ、窒化アルミニウムの量は出発混合物中の炭素の量に依存する。

【0010】1620℃で処理した試料5を除いて、1550℃における好ましい1時間のソーキングを用いる第1工程のため、表1に、出発混合物中の炭素の種々の量および熱処理の第2工程の間に種々の温度を用いた効果を示す。

【0011】

【表1】

試料	炭素	温度	時間	%	%	%
	(重量%)	(°C)	(分)	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ALON
1	5.6	1750	40	3.2	10.0	86.8
2	7.1	1750	40	4.0	0	96.0
3	6.5	1750	40	1.88	0	98.12
4	5.9	1750	40	0.85	0	99.15
5	5.6	1820	40	微量	微量	99.9+

【0012】好ましい熱処理は、実質的に100%のオキシ窒化アルミニウムからなる組成物を生成し、これは試料5に相当する。別の好ましい得られる組成物は試料1のそれである。得られるオキシ窒化アルミニウム粉末は、凝集した粒子から成り、これらの粒子はボールミリングの間容易に破壊されて、0.5~5ミクロンの大きさの粒子となる。

【0013】反応した物質を、ミリング流体としてメタノールおよび高アルミナ粉砕球を用いて、ポリウレタンまたはゴムライニングしたミル中で、ボールミリングする。ミリング時間は16時間である。ミリングした粉末を400メッシュのふるいに漉し、65℃で24時間まで乾燥する。乾燥後、粉末を空気中で600℃に2時間加熱して、有機汚染物質を除去する。

【0014】焼結助剤を、ここで、予備選択したドーピング添加剤のオキシ窒化アルミニウム粉末の0.5重量%までの少量の形で加える。また、添加剤はイットリウムおよびランタンの群より選ばれた元素、またはその化合物からなることができる。ランタニド系列の他の元素を同様に使用できると信じられる。好ましくは、選択した元素の酸化物を使用する。ドーピング添加剤の組み合わせ

\* わせは、添加剤の合計量が0.5重量%を超えないかぎり、使用することもできる。好ましい組み合わせは、0.08重量%の酸化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)および0.02重量%の酸化ランタン(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)からなる。あるいは、ドーピング剤は、オキシ窒化アルミニウム粉末のボールミリングの間加えることができる。

【0015】添加剤含有オキシ窒化アルミニウム粉末を、前もって決定した形状のゴムの型に入れ、15,000psiより大きい圧力で均等にプレスして、焼結に使用する生の物体を製造する。製作した生の物体を、焼結室内の容器中で固化する。容器は窒化ホウ素から完全になるか、あるいは一部分の窒化ホウ素と一部分のモリブデン金属とから構成されている。焼結は、次いで、0~5psigにおいて窒素の流れない雰囲気中で実施する。実質的に透明な材料を得るためには、焼結温度は1900℃より高いが、ほぼ2140℃であるオキシ窒化アルミニウムの固相線温度よりも低い。焼結は最短24時間から48時間までの間実施する。

【0016】

【表2】

試料	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	温度 (°C)	時間 (時)	インライン透過率、4ミクロンにおいて	厚さ (μm)	密度 (%)	光学分解
1	none	none	1930	23	不透明	1.7	98	-
2	0.08	0.02	1930	1	5	0.82	98+	-
3	0.08	0.02	1930	24	80	1.45	99+	<1rad
4	0.25	none	1930	48	53	1.35	99+	<1rad
5	0.08	0.02	1730	3	不透明	1.5	-	-
6	0.08	0.02	1910	8	5	0.8	98	-

【0017】表2は、オキシ窒化アルミニウムの生ずる透明度の添加剤、時間および温度の効果ある程度を示す。密度はアルキメデス法により測定し、インライン透過率はパーキンエールマー457格子赤外分光光度計により測定し、そして分解角は標準USAF1951分解角試験パターンを用いることにより測定した。温度は精

確に10℃以内である。1900℃の温度はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および/またはLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の適切な量を与えた透明材料を絶えず生成することがわかった最小温度である。添加剤の最適濃度は、初め存在しないが焼結後第2相として存在する。粒界において液相を生成するために必要な最小量である。0.1重量%は最良の結果を生ずるが、0.

0.5重量%程度により量量は適切であることが期待される。すなわち、液相は急速な高密度化および孔の除去を促進する1900℃付近において形成する。この液相は、YおよびLaがオキシ窒化アルミニウムと固溶体になるにつれて消失する。この液相の焼結過程は、焼結過程において早い時期の焼結温度において存在すると考えられる。この後、固体状態の拡散は、残留する多孔性が排除されかつ実質的な透明性が達成される手段である。固体状態の拡散による多孔性の排除は、より長い時間を必要とする非常に遅い孔排除手段であり、24時間は最小の好ましい期間である。これは試料2および6により確認され、ここで、適切な量の添加剤を使用した場合でさえ、焼結期間が、それぞれ、1時間および8時間に制限されたため、試料は半透明のままである。

【0018】上に考察した添加剤は、焼結前オキシ窒化粉末と混合する必要はなく、また生の物体と直接に接触して配置することは不必要であることを、理解すべきである。再び、オキシ窒化アルミニウムのドーピングのため、選択した添加剤は焼結室内に存在することで十分である。事実、オキシ窒化アルミニウム粉末から厳密に構成された生の物体を、窒化ホウ素のフラットホーム上で、酸化的イットリウムを含有する隣接する生の物体と一緒に、焼結した後、焼結したオキシ窒化アルミニウムの透明性が予期されないほどに改良することが、発見された。したがって、添加剤を焼結室内に導入して、オキシ窒化アルミニウムの圧縮体の現場の蒸気ドーピングを生成することもできる。

【0019】焼結を増進するための別の添加剤の存在による、現場の蒸気のドーピングの説明は、次のとおりであると信じられる。焼結温度において、オキシ窒化アルミニウムの混合物は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガス種の有意に高い蒸気圧を有する。このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガスは容器中に存在する近くの窒化ホウ素と反応して、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガスおよび/またはAlBO<sub>2</sub>ガス+AlN固体を生成する。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>および/またはAlBO<sub>2</sub>の蒸気はオキシ窒化アルミニウムへ行き、それと反応して、境界に液相を生成し、これは焼結の初期の状態を高める。酸化的イットリウムを添\*

\*添加剤として使用する場合、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>もイットリウムドーピングしたオキシ窒化アルミニウムまたは純粋なY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と反応して、YBO<sub>2</sub>ガスを生成する。YBO<sub>2</sub>蒸気はオキシ窒化アルミニウムへ移行し、そしてそれをホウ素およびイットリウムでドーピングする。他の元素を添加剤として使用する場合、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は同様に反応して、オキシ窒化アルミニウムの対応する蒸気のドーピングを提供する。この添加剤のドーピングは、溶質を励励するか、あるいは第2相の沈殿を界面に押し通し、こうして、そうでなければ粒子内孔を捕捉しうる過度の粒子生長を防止することによって、焼結の最終段階を促進すると、信じられる。

【0020】別の説明によれば、イットリウム、またはその成分は、液相を形成する。この液相は焼結の早い段階において急速な高密度化および有意の孔除去を促進し、その結果、焼結の最終段階において、排除すべき孔はより少なく、そして高い密度および透明度が達成される。この機構において、ホウ素はイットリウムをオキシ窒化アルミニウムへ移行させるためのみ必要である。

【0021】本発明の方法は、酸化的アルミニウムと窒化アルミニウムとを混合し、そしてそれらを反応させることによってオキシ窒化アルミニウムを製造する場合、通常直面する多くの問題、たとえば、純度の変動、商業的に入手できる窒化アルミニウムの大きい粒子サイズおよび広い大きさ分布、オキシ窒化アルミニウムの生成に要する長い時間、および粒子の大きさを減少するために要する長いミリング時間、それを原因とするオキシ窒化アルミニウムの無機不純物含量の増加、を排除する。さらに、本発明の方法は、出発成分としてより高価な窒化アルミニウムの使用を回避し、オキシ窒化アルミニウムの形成により短かい時間を必要とし、そして適当な粒子大きさの均質な焼結可能な粉末を得るためにより少ないミリング時間を必要とすることによって、製造コストを減少する。また、本発明の方法によって製造されたオキシ窒化アルミニウム粉末は、焼結法の再現性を改良し、そして焼結製品の透明性を改良する。

フロントページの続き

(72)発明者 エドワード・エイ・マガイア  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州アシュ  
ランド、バイン・ヒル・ロード 113